Synthese, Struktur und Metallierung von 1,3,5-Tris(dimethylamino)benzol [1]

Synthesis, Structure, and Metalation of 1,3,5-Tris(dimethylamino)benzene [1]

Norbert Kuhn^{a,*}, Wolfgang Laarz^a, Michael Schulten^a, Roland Boese^{b,*}, Dieter Bläser^b, Waldemar A. Brett^b und Peter Stellberg^b

^a Fachbereich 6 (Chemie) der Universität (GH) Duisburg, Lotharstraße 1, D-W-4100 Duisburg 1

^b Institut für Anorganische Chemie der Universität (GH) Essen, Universitätsstraße 3–5, D-W-4300 Essen 1

Z. Naturforsch. **47b**, 1233–1240 (1992); eingegangen am 4. Oktober 1991/4. Mai 1992

1,3,5-Tris(dimethylamino)benzene, Synthesis, Structure, Metalation

The synthesis of 1,3,5-tris(dimethylamino)benzene (**5**, Ar–H) is reported. The X-ray structure of **5** reveals two independent molecules in the unit cell both containing planar arene rings; the puckering of the amino substituents is demonstrated to be a consequence of steric interactions. **5** is metalated by *n*-butyl-lithium to give the isolable aryl-lithium compound Ar–Li (**6**) from which the phosphane Ar–PCl₂ (**7**) and silane Ar–SiCl₃ (**8**) are obtained.

Einleitung

Im Rahmen unserer Arbeiten zur koordinativen Übersättigung acider Zentren der Hauptgruppenelemente [2] interessieren wir uns für die Chemie von *ortho*-Aminophenyl-Verbindungen [1]; hier bewirkt die NR₂-Gruppe eine erhöhte π -Donorfunktion des Aryl-Substituenten und ermöglicht prinzipiell die Ausbildung chelatartiger koordinativer Bindungen. Infolge des Zusammenwirkens der mit hohem +M-Effekt ausgestatteten Dialkylamino-Substituenten gelten N-peralkylierte *s*-Triaminobenzole (**1**) als Modellsubstanzen zum Studium der elektrophilen aromatischen Substitution [3]; die bei dieser Reaktion auftretenden Zwischenstufen des Wheland-Typs (**2**) (E = H [4–6], Alkyl [6, 7], Acyl, Sulfonyl [8], Br, I [9]) können hier als stabile Verbindungen isoliert und untersucht werden. Durch Deprotonierung sind hieraus die entsprechenden *s*-Triaminophenyl-Verbindungen **3** zugänglich. Die Anbindung solcher Substituenten an Zentren des Phosphors und Siliziums ist bislang hingegen nicht beschrieben worden. Wir haben deshalb nach Wegen gesucht, *s*-Triaminophenyl-Gruppen der Phosphor- und Silicium-organischen Chemie zugänglich zu machen.

Synthese und Charakterisierung von 1,3,5-Tris(dimethylamino)benzol (**5**)

Die Reaktivität von *s*-Triaminoarenen wird von den Eigenschaften des Dialkylamino-Substituenten deutlich beeinflusst; trotz der Spitzenstellung der Pyrrolidino-Verbindung (**1**, R₂N = C₄H₈N [10]) haben wir uns wegen der übersichtlichen NMR-Spektren für den *s*-Tris(dimethylamino)-phenyl-Substituenten entschieden. Nach Fehlschlägen bei der Verfolgung anderer Synthesewege [11] haben wir die bereits bekannte Umsetzung von Phloroglucin (**4**) mit Dimethylamin [4, 12] aufgegriffen. Die allgemeine Fassung der Synthesevorschrift [12] sowie zunächst beobachtete starke Schwankungen in Ausbeute und Qualität des Produkts veranlassen uns zur Mitteilung eines ausgearbeiteten Verfahrens.

Zur Umsetzung von Phloroglucin mit Dimethylamin verwenden wir einen Stahlautoklaven mit einem Fassungsvermögen von 1000 ml (Einzelheiten vgl. Exp. Teil). Bei Ansätzen von 50 g **4** und 800 ml trockenem Dimethylamin wird bei 250 °C innerhalb von 24 h ein Druck von ca. 220 bar aufgebaut; höhere Drücke sind nicht schadhaft. Bei mehrfacher Wiederholung des Reaktionsansatzes im gereinigten Autoklaven zeigt sich die positive Einflußnahme von Rost auf die Reaktion; wir haben deshalb die Umsetzung in Gegenwart von Fe₂O₃/Al₂O₃ durchgeführt. Das eingesetzte Phloroglucin ist sorgfältig zu reinigen, da bereits geringe Beimengungen von Resorcin zu Nebenreaktionen führen, deren Produkte anschließend nicht leicht abzutrennen sind.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. Kuhn oder Priv.-Doz. Dr. R. Boese.

Das nach Abdampfen des überschüssigen Amins als rotes Öl anfallende Rohprodukt liefert bei der Destillation ohne weitere Vorbehandlung in mäßigen Ausbeuten ein glasartiges Produkt geringen Reinheitsgrades, das für die nachfolgend beschriebenen Umsetzungen ungeeignet ist und sich auch durch Redestillation nicht befriedigend anreichern läßt. Da dieser Befund auch ausgehend von sorgfältig gereinigten Ausgangskemikalien beobachtet wird, schließen wir als Ursache neben der Präsenz des bei der Reaktion gebildeten Wassers auf Oxidationsprozesse durch Luftsauerstoff während der Umsetzung oder beim Öffnen des Autoklaven. Dies läßt sich durch Aufarbeitung unter reduzierenden Bedingungen beheben. Hierfür eignet sich bei Ansätzen der genannten Größe LiAlH_4 in siedendem *n*-Hexan (24 h), wobei **5** nach Destillation in hochreiner Form in ca. 75% Ausbeute erhalten wird. Eine Steigerung der Ausbeute auf über 90% läßt sich durch Einleiten von Diboran in eine etherische Lösung des Rohprodukts erreichen; hierbei bilden sich nach erfolgter Reduktion von Oxidationsprodukten und Abreaktion des Wassers Boran-Addukte von **5**, die bei nachfolgender Destillation thermisch gespalten werden.

5 zeigt im Massenspektrum neben dem Molekülpeak das erwartete Fragmentierungsschema. Im ^{13}C -NMR-Spektrum entspricht die Signallage für die Ring-Kohlenstoff-Atome (vgl. Tab. I) überraschend genau den Werten, die bei Anwendung der für die Me_2N -Gruppe tabellierten Inkrement-Parameter [13] erhalten werden. Dies spricht für einen additiven Effekt für den die Signallage beeinflussenden Anteil der Wechselwirkung zwischen Aminosubstituent und Arenkern.

Kristallstruktur von 1,3,5-Tris(dimethylamino)benzol (**5**)

Trotz ihrer ungewöhnlichen Eigenschaften sind *s*-Triaminobenzole (**1**) bislang nur in Form ihrer Derivate kristallographisch charakterisiert worden [5, 14, 18]. Zur Beurteilung inter- und intramolekularer Wechselwirkungen im festen Zustand sowie der Molekülgeometrie haben wir daher eine Kristallstrukturanalyse von **5** durchgeführt (Tab. II–V, Abb. 1, 2)*.

* Weitere Kristallstrukturdaten können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 320524, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Abb. 1. Ansicht der beiden unabhängigen Moleküle von **5** im Kristall.

Tab. I. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **5–8** (δ ppm)^a.

Verb.	δ ^1H	δ ^{13}C
5	7,15 (C–H), 2,75 (NMe_2)	152,91 (C 1,3,5), 90,35 (C 2,4,6), 41,01 (NMe_2)
6 ^b	–	165,23 (C 4), 153,09 (C 2,6), 98,44 (C 3,5), 46,53 (C 2,6- NMe_2), 41,68 (C 4- NMe_2), C 1 nicht beobachtet
7	5,75 (d, C 3,5-H) ^c , 2,73 (d, C 2,6- NMe_2) ^d , 2,56 (C 4- NMe_2)	158,75 (d, C 2,6) ^e , 154,57 (d, C 4) ^f , 108,89 (d, C 1) ^g , 95,20 (C 3,5), 44,32 (C 2,6- NMe_2), 39,53 (C 4- NMe_2)
8 ^h	6,00 (C 3,5-H), 3,02 (C 4- NMe_2), 2,78 (C 2,6- NMe_2)	162,39 (C 2,6), 155,37 (C 4), 105,14 (C 1), 96,80 (C 3,5), 45,89 (C 2,6- NMe_2), 39,78 (C 4- NMe_2)

^a C_6D_6 ; ^b THF-d₈; ^c $^4J = 3,6$ Hz; ^d $^5J = 0,7$ Hz; ^e $^2J = 17,11$ Hz; ^f $^4J = 1,2$ Hz; ^g $^1J = 64,4$ Hz; ^h CDCl_3 .

Kristalldimensionen [mm]	0,43 × 0,29 × 0,19
Kristallsystem	monoklin
Zelldimensionen	a [Å] 9,988(2)
	b [Å] 17,203(4)
	c [Å] 14,319(3)
	β [°] 93,93(2)
	V [Å ³] 2454,4(8)
Zahl der Formeleinheiten, Z	8
Raumgruppe (Nr. Int. Tables)	Cc (Nr. 9)
d_{ber} [g cm ⁻³]	1,122
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,07

Meßbedingungen

Temperatur [K]	115
Winkelbereich, $2\theta_{\text{max}}$ [°]	45
Zahl unabhängiger Intensitäten	3184
Zahl als beobachtet behandelter Intensitäten ($F_o \geq 4\sigma(F_o)$)	2430

Zahl verfeinerter Parameter	307
R -Wert	0,053
R_w -Wert [$w^{-1} = (\sigma^2(F_o) + g \cdot F_o^2)$]	0,058
g	0,00069
max. Restelektronendichte [e/Å ³]	0,25

Strukturlösung	direkte Methoden ^a
Strukturverfeinerung	volle Matrix nach F
Programme	SHELXTL-Plus (Vers. 4.11/V)
Wasserstoffatome	starre Gruppen

Tab. II. Daten zur Strukturlösung von **5**.

^a Der zunächst beobachtete „chickenwire“-Effekt wurde durch Eliminieren der stärksten E-Werte vermieden.

Abb. 2. Schichtenfolge der beiden unabhängigen Moleküle **5** und **5'** (Abstände und Winkel ausgehend von den Ringmitten sowie der Abstand N2...C3').

Tab. III. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Versetzungsfaktoren von **5** ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

Atom	x	y	z	U_{eq}
N(1)	5000	3096(2)	5000	46(1)
N(2)	9092(4)	1595(2)	5423(3)	49(1)
N(3)	4815(4)	328(2)	5592(4)	61(1)
C(1)	5648(4)	2387(2)	5188(3)	34(1)
C(2)	7043(4)	2346(2)	5232(3)	34(1)
C(3)	7701(4)	1633(2)	5373(3)	33(1)
C(4)	6940(4)	961(2)	5469(3)	37(1)
C(5)	5555(4)	993(2)	5436(3)	39(1)
C(6)	4901(5)	1708(2)	5294(3)	39(1)
C(7)	3570(5)	3148(3)	5118(4)	60(2)
C(8)	5745(5)	3810(2)	5167(4)	56(1)
C(9)	9850(5)	2277(2)	5199(4)	50(1)
C(10)	9731(4)	855(2)	5279(4)	52(1)
C(11)	5432(5)	- 424(2)	5549(4)	57(1)
C(12)	3367(5)	353(3)	5466(4)	57(1)
N(1')	2083(4)	- 806(2)	2773(4)	68(1)
N(2')	- 2083(4)	619(2)	2663(3)	47(1)
N(3')	2146(4)	2000(2)	2902(3)	50(1)
C(1')	1408(4)	- 103(2)	2780(3)	39(1)
C(2')	3(4)	- 91(2)	2748(3)	38(1)
C(3')	- 678(4)	616(2)	2735(3)	36(1)
C(4')	30(4)	1309(2)	2775(3)	34(1)
C(5')	1431(4)	1308(2)	2827(3)	34(1)
C(6')	2104(5)	597(2)	2823(3)	37(1)
C(7')	3512(5)	- 839(3)	2987(4)	65(2)
C(8')	1368(6)	- 1530(2)	2656(4)	61(2)
C(9')	- 2785(5)	- 83(3)	2900(4)	55(1)
C(10')	- 2787(5)	1346(2)	2789(4)	51(1)
C(11')	1456(5)	2733(2)	2750(4)	47(1)
C(12')	3573(5)	1992(3)	2775(4)	60(2)

Tab. IV. Mittelwerte der Bindungslängen, Abstände der N-Atome aus der Ebene der umgebenden C-Atome (*h*) von **5** und geringste intramolekulare H...H-Abstände (C–H auf 1,09 Å verlängert) in Å.

C–C _{endocycl.}	1,396(4)	C'–C' _{endocycl.}	1,394(3)
N–C _{methyl}	1,445(3)	N'–C' _{methyl}	1,446(3)
N–C _{exocycl.}	1,391(4)	N'–C' _{exocycl.}	1,391(5)
h[N(1)]	0,2263	h[N(2)]	0,1975
h[N(3)]	0,1562	h[N(1')]	0,0499
h[N(2')]	0,2057	h[N(3')]	0,1675
H(2)···H(8B)	1,95	H(4)···H(11B)	1,98
H(6)···H(7C)	2,06	H(2')···H(9'C)	2,07
H(4')···H(10E)	2,12	H(6')···H(12F)	2,08

In der Elementarzelle bilden die Ebenen der beiden unabhängigen Moleküle einen Winkel von 9,8°, wogegen die kristallographisch abhängigen Moleküle planparallel zueinander angeordnet sind. Einzelheiten der Schichtfolge sind in Abb. 2 dargestellt. Der kürzeste intermolekulare Abstand zwischen den kristallographisch unabhängigen Molekülen liegt mit 2,21 Å (H11···H9') im engen Kontaktbereich.

Die Molekülgeometrie der beiden unabhängigen Moleküle von **5** im Kristall zeigt nur geringe Differenzen (vgl. Tab. IV, V, Abb. 1). Der im Rahmen der Meßgenauigkeit planare Sechsring weist annähernd äquidistante Bindungslängen im Erwartungsbereich auf ($\bar{d} = 1,395(2)$ Å). Die Ringinnenwinkel zeigen eine schwache Kontraktion an den durch Amino-Gruppen substituierten Kohlenstoffatomen ($\bar{d} = 119,4(2)^\circ$) und eine geringe Aufweitung an den unsubstituierten Kohlenstoffatomen ($\bar{d} = 120,6(2)^\circ$), wobei die Differenz der erhaltenen Mittelwerte klein, jedoch signifikant ist; dies gilt für beide unabhängige Moleküle. Diese Tendenz entspricht, bei Berücksichtigung des +M-Ef-

fekts der Amino-Gruppe, der Vorhersage des VSEPR-Konzepts [19] und wurde auch bei dem N,N,N',N'-Tetramethyl-*p*-phenyldiamin-Radikalkation gefunden [20] und in gleichem Sinne diskutiert [21]. Die Bindungsverstärkung der exocyclischen C–N-Bindung kommt im vergleichsweise kurzen Bindungsabstand von 1,391(3) Å (Mittelwert) zum Ausdruck.

Die bislang diskutierten Strukturparameter stehen in Einklang mit der zuvor aus NMR-Daten gefolgerten und auch durch das chemische Verhalten belegten starken +M-Wechselwirkung der drei Amino-Substituenten mit dem zentralen Arenring (vgl. hierzu [3]). Bemerkenswert ist hier die nur schwache Abweichung der Koordinationsgeometrie an den Stickstoffatomen von der zur optimalen Wechselwirkung geforderten Planarität (die Winkelsumme an den Stickstoffatomen beträgt im Mittel nur 355,5°). Wir haben quantenmechanische Berechnungen durchgeführt, um eine Antwort auf die Frage zu erhalten, ob diese Abweichung inter- oder intramolekulare Wechselwirkungen zur Ursache hat. Die Berechnungen nach der PM 3-Methode [22] (Tab. VI) ergaben, daß intramolekulare H...H-Repulsionen für die nichtplanare Geometrie verantwortlich sind. Bei der Erniedrigung der Symmetrie von D_{3h} nach C_s wird das Molekül um 41,7 kJ/mol stabilisiert. Die im Kristall gefundene Molekülgeometrie zeigt die Pyramidalisierung am Stickstoffatom nicht im gleichen Maße. Auch die gefundenen intramolekularen H...H-Abstände sind deutlich größer als die berechneten Werte. Wir sehen durch die Berechnung die Auffassung bestätigt, daß die so gefundene pyramidale Geometrie der Me₂N-Substituenten auch als Folge sterischer Wechselwirkung zu interpretieren ist. Der Einfluß intermolekularer Wech-

C–C–C _{subst., endocycl.}	119,4(3)	C'–C'–C' _{subst., endocycl.}	119,3(4)
C–C–C _{unsubst., endocycl.}	120,6(3)	C'–C'–C' _{unsubst., endocycl.}	120,7(3)
C–N–C _{exocycl.}	119,2(2)	C'–N'–C' _{exocycl.}	119,7(4)
C–N–C _{aminogr.}	116,1(4)	C'–N'–C' _{aminogr.}	117,0(4)
C–C–N	120,3(2)	C'–C'–N'	120,3(3)
C(2)–C(1)–N(1)–C(7)	–169,5	C(2')–C(1')–N(1')–C(7')	–167,8
C(2)–C(1)–N(1)–C(8)	–20,8	C(2')–C(1')–N(1')–C(8')	5,0
C(2)–C(3)–N(2)–C(9)	–8,6	C(2')–C(3')–N(2')–C(9')	19,4
C(2)–C(3)–N(2)–C(10)	–161,1	C(2')–C(3')–N(2')–C(10')	171,0
C(4)–C(5)–N(3)–C(11)	–16,0	C(4')–C(5')–N(3')–C(11')	–11,7
C(4)–C(5)–N(3)–C(12)	–174,0	C(4')–C(5')–N(3')–C(11')	–168,3

Tab. V. Mittelwerte der Bindungs- und ausgewählte Torsionswinkel von **5** in °.

Tab. VI. Ergebnisse der PM 3-Rechnungen zur Struktur von Tris(dimethylamino)benzol.

Symmetrie ^a	C _s ^b	D _{3h} ^c	C _s ^d	C ₃ ^c
ΔH_f^{SCF} [kJ/mol]	55,55	96,89	55,57	66,91
HOMO [eV]	-8,22	-7,61	-8,21	-8,28
r_{C-N} [Å]	1,45	1,42	1,45	1,45
r_{H-H} [Å]	1,78	1,74	1,77	1,81
$\Phi_{(H3)C-N-C}$ [°]	-29,21 -163,62 54,44 132,15 -23,21 -157,60	0 180 0 180 0 180	54,59 131,73 -28,49 -163,07 -20,84 -156,03	0 135,75 4,46 139,66 0 135,61
$-\Sigma\alpha_N$ [°]	297,55 319,66 344,10	360 360 360	288,05 319,95 344,74	344,70 344,38 344,58

^a Angegeben ist die Symmetrie des Moleküls, wie sie aus der Rechnung erhalten wird; ^b Totaloptimierung; ^c partiell fixierte Geometrie; ^d Totaloptimierung ausgehend von D_{3h}-Symmetrie.

selwirkungen hingegen favorisiert eine planare Koordinationsgeometrie an den Stickstoffatomen, wenn, wie aus der Kristallstruktur ersichtlich (s. Abb. 2) eine Stapelstruktur als Bauprinzip zugrunde gelegt wird; hierdurch läßt sich die Pyramidalisierung folglich nicht begründen. Insgesamt fügen sich die für **5** beobachteten Werte in ein für *p*-Dimethylaminophenyl-Verbindungen aufgestelltes Schema, wonach die Länge der exocyclischen Bindung mit dem Grad der Heraushebung des Stickstoffatoms aus der Ebene der umgebenden Kohlenstoffatome korreliert ist [23].

Wie erwartet führt die π -Koordination von **1** an Metallkomplex-Fragmente zu einer deutlichen Änderung der Molekülgeometrie des Arens (vgl. hierzu [16]). Hingegen finden wir beim Vergleich der Molekülgeometrie von **5** mit den Strukturdaten der Charge-Transfer-Addukte **5**·C₆H₃(CN)₃ [17] und **2**·**5**·C₆(CN)₆ [18] keine nennenswerten Differenzen. Der Einfluß der Wechselwirkung ist in den genannten Addukten demnach eher als gering einzuschätzen.

Metallierung von 1,3,5-Tris(dimethylamino)benzol (**5**) und Folgereaktionen

Die Anbindung von *s*-Triaminophenyl-Substituenten an element- und metallorganische Zentren ist in einigen Fällen direkt durch elektrophile aromatische Substitution am Aren möglich [3]. Zur Ausweitung der Bindungspartner bietet sich die Umsetzung von *s*-Triaminophenyllithium mit Elementhalogeniden an. Nach dem Fehlschlag des Metall-Halogen-Austauschs durch Umsetzung von 1-Brom-2,4,6-tris(dimethylamino)benzol mit *n*-Butyllithium [24] haben wir Versuche zur direkten Metallierung von 1,3,5-Tris(dimethylamino)benzol (**5**) unternommen.

Dialkylamino-Substituenten begünstigen die Metallierung von Arenen in *ortho*-Stellung (vgl. hierzu [1] und dort zitierte Literatur); dies ist durch die regioselektive Reaktion von 1,3-Bis(dimethylamino)benzol mit *n*-Butyllithium [25] eindrucksvoll bestätigt worden. Durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium in *n*-Hexan gelingt auch die Lithierung von 1,3,5-Tris(dimethylamino)benzol (**5**) problemlos, wenn von gereinigtem Aren (s. o.) ausgegangen wird. Hingegen führen Umsetzungen in basischen Solventien wie Tetrahydrofuran oder in Gegenwart von Hilfsbasen, wie etwa Tetramethylethylendiamin, nicht zum Erfolg. Offensichtlich kommt hier dem Nachbargruppeneffekt des Amino-Substituenten eine entscheidende Rolle zu. Das in brauchbaren Ausbeuten isolierte Aryllithium **6** löst sich leicht in basischen Solventien, kann jedoch aus diesen Lösungen basenfrei zurückgewonnen werden. Im ¹³C-NMR-Spektrum (Tab. I) zeigt **6** in Tetrahydrofuran bezüglich C2,6 (δ = 153,09 ppm) und C3,5 (δ = 98,44 ppm) die im Vergleich mit 2,6-Bis(dimethylamino)phenyllithium [25] erwarteten Werte; das C1 zugehörige Signal konnten wir nicht beobachten.

Die besten Resultate bei der Umsetzung von **6** haben wir bei möglichst schonenden Bedingungen, d. h. heterogen bei tiefen Temperaturen, erzielt. So reagiert **6** mit PCl₃ in *n*-Pentan bei -78 °C zum Dichlorphosphan **7**, das nach Umkristallisation in guter Ausbeute erhalten wird. Die chemische Verschiebung im ³¹P-NMR-Spektrum (δ = 144,22 ppm) liegt im Erwartungsbereich der Aryldichlorphosphane und liefert keinen Hinweis auf eine koordinative P–N-Wechselwirkung (vgl. hierzu [2, 26]). Jedoch überrascht die auch im Mas-

senspektrum (vgl. Exp. Teil) sichtbare Schwäche der P–C-Bindung, die wir für den Fehlschlag aller Versuche zur reduktiven Spaltung der P–Cl-Bindung verantwortlich machen. Hierzu analog wird durch Umsetzung von **6** mit Siliciumtetrachlorid das Trichlorsilan **8**, ebenfalls in guten Ausbeuten, erhalten. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum ($\delta = -28,20$ ppm) zeigt das erwartete Triplett ($^4J = 3,2$ Hz); die gegenüber anderen Aryltrichlorsilanen deutliche Verschiebung der Signallage zu hohem Feld kann als Hinweis auf eine koordinative N–Si-Wechselwirkung gewertet werden.

Die Synthese von **7** kann auch durch direkte Umsetzung von 1,3,5-Tris(dimethylamino)benzol mit PCl_3 in Gegenwart von Hilfsbasen durchgeführt werden. Die glatt verlaufende Reaktion stellt jedoch an die Reinheit von **5** besondere Anforderungen, da bereits geringe Mengen an Wasser zur extensiven Bildung von Nebenprodukten führen, deren Abtrennung Probleme bereitet. Die analoge Umsetzung zu **8** gelingt nicht; vermutlich tritt hier die Chlorverbindung, bewirkt durch die höhere Acidität von SiCl_4 , verbunden mit seinem größeren Raumanspruch, in Wechselwirkung mit einer Amino-Gruppe des Arens, war zur Verminderung seiner charakteristischen Nucleophilie führt.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. NMR-Spektren (vgl. Tab. I): Bruker AM 400, Bruker WP 80. Massenspektren: Varian MAT 311. Zur Synthese von **5** wurde ein Autoklav der Fa. Andreas Hofer (Mülheim a.d.R.) aus Edelstahl (V 4A) mit einem Fassungsvermögen von 1000 ml verwendet. Zur Herstellung des Katalysators (3% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) werden Al_2O_3 -Pellets (Typ Al-3980 T 5/32, Fa. Harshaw Chemie Bv, De Meern, Niederlande) mit einer wäßrigen Eisen(III)nitrat-Lösung überschichtet und nach Abdampfen des Lösungsmittels 15 h bei 600 °C geglüht.

1,3,5-Tris(dimethylamino)benzol (**5**)

Der vorstehend beschriebene Autoklav wird mit 50 g (397 mmol) Phloroglucin, 800 ml Dimethylamin (gekühlt auf -100 °C) und sechs Pellets des Katalysators (s.o.) beschickt und ca. 24 h auf 250 °C geheizt. Nach Abkühlen wird das überschüssige Amin abgeblasen und der verbliebene Inhalt unter mehrmaligem Spülen mit Diethylether in einen Kolben überführt. Nach Entfernen

der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand in 300 ml *n*-Hexan aufgenommen, mit 10 g Lithiumalanat versetzt und 15 h bei R.T. gerührt. Die filtrierte Lösung wird erneut i. Vak. eingengt und destilliert. Ausbeute: 63 g (77%), farbloser Feststoff. $\text{Kp}_{0,1}$: ca. 220 °C, Fp: 44 °C. Alternativ kann die Aufarbeitung statt mit Lithiumalanat durch Einleiten von Diboran in eine etherische Lösung des Rohproduktes erfolgen; hierdurch läßt sich die Ausbeute auf ca. 90% steigern.

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3$ (207,4)

Ber.	C 69,49	H 10,23	N 20,27%,
Gef.	C 69,38	H 10,36	N 20,20%.

MS (70 eV): $m/e = 207$ (100%, M^+), 192 (58%, $[M^+ - Me]$), 177 (79%, $[M^+ - 2Me]$), 163 (50%, $[M^+ - NMe_2]$), 120 (15%, $[M^+ - 2NMe_2]$) und weitere Bruchstücke.

2,4,6-Tris(dimethylamino)phenyllithium (6)

Eine Lösung von 2,07 g (10 mmol) **5** in 10 ml *n*-Hexan wird mit 6,5 ml *n*-Butyllithium (1,6 M in *n*-Hexan) versetzt und 1 h zum Sieden erhitzt. Der resultierende Feststoff wird abfiltriert und mehrfach mit *n*-Hexan gewaschen. Ausbeute 0,81 g (38%), hellgelber Feststoff. Durch fraktionierte Kristallisation kann die Ausbeute auf ca. 60% erhöht werden.

$C_{12}H_{20}LiN_3$ (213,3)

Ber. C 67,57 H 9,47 N 19,70%,
Gef. C 68,12 H 9,77 N 19,61%.

Dichlor-2,4,6-tris(dimethylamino)phenylphosphan (7)

a) Eine Lösung von 2,13 g (10 mmol) **6** in 20 ml *n*-Hexan wird bei $-78^\circ C$ mit 2,54 g (20 mmol) PCl_3 versetzt und nach Erreichen der R.T. noch 1 h gerührt. Der nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. verbliebene Rückstand wird mit 10 ml CCl_4 extrahiert. Ausbeute nach Umkristallisation aus *n*-Hexan: 3,11 g (75%), hellgelber Feststoff. Schmp. (Zers.) $150^\circ C$.

b) Eine Lösung von 2,07 g (10 mmol) **5** in 10 ml *n*-Hexan wird mit einer Mischung aus 2,54 g (20 mmol) PCl_3 und 2,02 g (20 mmol) Triethylamin versetzt und 1 h bei R.T. gerührt. Das resultierende Gemisch wird i. Vak. zur Trockne eingeeengt und mit 10 ml CCl_4 extrahiert. Ausbeute

nach Umkristallisation aus *n*-Hexan: 2,94 g (71%).

$C_{12}H_{20}Cl_2N_3P$ (308,2)

Ber. C 46,76 H 6,55 N 13,64%,
Gef. C 46,12 H 6,49 N 13,23%.

^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 144,22$ ppm. MS (79 eV): $m/e = 308$ (6%, M^+), 207 (100%, $[M^+ - PCl_2]$), 192 (60%, $[M^+ - PCl_2, Me]$), 177 (26%, $[M^+ - PCl_2, 2Me]$), 102 (51%, PCl_2^+) und weitere Bruchstücke.

Trichlor-2,4,6-tris(dimethylamino)phenylsilan (8)

2,13 g (10 mmol) **6** werden in 10 ml *n*-Hexan suspendiert und bei $-78^\circ C$ mit 3,4 g (20 mmol) $SiCl_4$ versetzt. Nach 2 h Rühren werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in 5 ml Toluol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird mit 10 ml *n*-Hexan versetzt und auf $-78^\circ C$ gekühlt. Ausbeute: 2,49 g (73%), helloranger Feststoff.

$C_{12}H_{20}Cl_3N_3Si$ (340,8)

Ber. C 42,29 H 5,93 N 12,33%,
Gef. C 42,25 H 6,08 N 12,19%.

^{29}Si -NMR ($CDCl_3$ geg. TMS): $\delta = -28,20$ (t, $^4J = 3,2$ Hz). MS (70 eV): $m/e = 341$ (1%, M^+), 326 (10%, $[M^+ - Me]$), 311 (2%, $[M^+ - 2Me]$), 297 (5%, $[M^+ - Me_2N]$), 253 (2%, $[M^+ - 2Me_2N]$), 207 (100%, $[M^+ - Cl_3Si]$) und weitere Bruchstücke.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. A. Saus für die Überlassung von Laboreinrichtungen sowie Dipl.-Ing. G. Riemer und J. Bitter (Mülheim a. d. R.) für die Aufnahme von NMR-Spektren.

- [1] Aminophenyl-Verbindungen, III. 2. Teil dieser Serie: N. Kuhn, A. Kuhn und M. Schulten, *J. Organomet. Chem.* **402**, C41 (1991).
- [2] N. Kuhn und I. Klingenberg, *Chem.-Ztg.* **113**, 377 (1991).
- [3] Zur Übersicht vgl. F. Effenberger, *Acc. Chem. Res.* **22**, 27 (1989).
- [4] F. Effenberger und R. Niess, *Angew. Chem.* **79**, 1100 (1967).
- [5] F. Effenberger, F. Reisinger, K. H. Schönwälder, P. Bäuerle, J. J. Stezowski, K. H. Jogun, K. Schöllkopf und W.-D. Stohrer, *J. Am. Soc.* **109**, 882 (1987).
- [6] W. Knoche, W. W. Schoeller, R. Schomäcker und S. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 882 (1988).
- [7] R. Niess, K. Nagel und F. Effenberger, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4265; F. Effenberger, K. E. Mack, K. Nagel und R. Niess, *Chem. Ber.* **110**, 165 (1977); P. Fischer, K. E. Mack, E. Mossner und F. Effenberger, *ibid.* **110**, 181 (1977).
- [8] P. Menzel und F. Effenberger, *Angew. Chem.* **87**, 71 (1975).
- [9] P. Menzel und F. Effenberger, *Angew. Chem.* **87**, 954 (1972); F. Effenberger, P. Menzel und W. Seufert, *Chem. Ber.* **112**, 1660 (1979); F. Effenberger, P. Bäuerle, W. Seufert und W.-D. Stohrer, *ibid.* **123**, 193 (1990).
- [10] P. Fischer, W. Kurtz und F. Effenberger, *Chem. Ber.* **107**, 1305 (1974); F. Effenberger, P. Fischer, W. W. Schoeller und W.-D. Stohrer, *Tetrahedron* **34**, 2409 (1978).
- [11] F. Effenberger, E. Auer und P. Fischer, *Chem. Ber.* **103**, 1440 (1970); R. Gomper und U. Heinemann, *Angew. Chem.* **93**, 298 (1981).
- [12] F. Effenberger und R. Niess, *Chem. Ber.* **101**, 3787 (1968).
- [13] H. O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart (1984).
- [14] F. Effenberger, W. Agster, P. Fischer, K. H. Jogun, J. J. Stezowski, E. Daltrozzo und G. Kollmannsberger-von-Nell, *J. Org. Chem.* **48**, 4649 (1983).
- [15] F. Effenberger, K.-E. Mack, R. Niess, F. Reisinger, A. Steinbach, W.-D. Stohrer, J. J. Stezowski, I. Rommel und A. Maier, *J. Org. Chem.* **53**, 4379 (1988).
- [16] K. Schöllkopf, J. J. Stezowski und F. Effenberger, *Organometallics* **4**, 922 (1985).
- [17] H. J. Keller, R. Niebl, G. Renner, D. von der Ruhr und D. Schweitzer, *Z. Naturforsch.* **43b**, 265 (1988).
- [18] H. J. Keller, R. Niebl, G. Renner, D. von der Ruhr, A. K. Kilic und D. Schweitzer, *Z. Naturforsch.* **44b**, 327 (1989).
- [19] Vgl. hierzu J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin (1988).
- [20] J. L. De Boer und A. Vos, *Acta Crystallogr.* **B28**, 839 (1972).
- [21] A. Domenicano, A. Vaciago und C. A. Coulson, *Acta Crystallogr.* **B31**, 221 (1975).
- [22] Programmpaket MOPAC 6.1, IBM-Version von MOPAC 6.00 (J. J. P. Stewart, QCPE #455); J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **10**, 209, 221 (1989).
- [23] R. Boese, T. Haumann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [24] M. Schulten, Diplomarbeit, Duisburg (1989).
- [25] S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, A. Kanters, W. Bauer und P. von R. Schleyer, *Organometallics* **8**, 1696 (1989).
- [26] Vgl. hierzu G. Bettermann, D. Schomburg und R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur* **28**, 327 (1986); L. Heuer, M. Sell, R. Schmutzler und D. Schomburg, *Polyhedron* **6**, 1295 (1987).